

# BUNDESREPUBLIK DEUTSCHLAND



## Prioritätsbescheinigung über die Einreichung einer Patentanmeldung

Aktenzeichen: 103 08 755.9

Anmeldetag: 28. Februar 2003

Anmelder/Inhaber: Bayer Aktiengesellschaft, 51373 Leverkusen/DE

Bezeichnung: Verfahren zur Herstellung wässriger Zweikomponenten-Polyurethan-Lackemulsionen

IPC: B 01 F, G 09 D

Die angehefteten Stücke sind eine richtige und genaue Wiedergabe der ursprünglichen Unterlagen dieser Patentanmeldung.

München, den 12. Februar 2004  
Deutsches Patent- und Markenamt  
Der Präsident  
Im Auftrag

A handwritten signature in black ink, appearing to read "Rennig", is placed over the typed name of the President.

CERTIFIED COPY OF  
PRIORITY DOCUMENT

Verfahren zur Herstellung wässriger Zweikomponenten-Polyurethan-Lackemulsionen

5 Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung wässriger Zweikomponenten-Polyurethan-Lackemulsionen aus einer isocyanatreaktive Wasserstoffatome aufweisenden, wässrigen Bindemitteldispersion und einem Polyisocyanat durch Vermischen des Polyisocyanats und der Bindemitteldispersion. Die Erfindung betrifft ferner eine Vorrichtung zur Durchführung des Verfahrens zur Herstellung einer  
10 Zweikomponenten-Polyurethan-Lackemulsionen.

Da Zweikomponenten-Polyurethanlacke (2K-PUR-Lacke) nur eine begrenzte Verarbeitungszeit (Topfzeit) haben, werden die beiden Komponenten der Lacke erst kurz vor der Applikation vermischt. Je nach Reaktivität der Lacksysteme kann die Topfzeit mehrere Minuten bis Stunden betragen.  
15

Während solche Zweikomponenten-Systeme in der Vergangenheit in organischen Lösungsmitteln gelöst eingesetzt wurden, sind in neuerer Zeit eine Vielzahl von wasserdispergierbaren Zweikomponenten-Systemen entwickelt worden. Die wasserdispergierbaren Zweikomponenten-Systeme bestehen in der Regel aus einer Hydroxylgruppen aufweisenden Harzkomponente (Binder, Polyol) und einer Polyisocyanatkomponente (Härter, Vernetzer). Dabei liegt die hydroxyfunktionelle Harzkomponente in der Regel als wässrige Dispersion, die Polyisocyanatkomponente als wasserfreie 100%ige Komponente oder in einem Lösemittel gelöst vor. Solche, auch im Rahmen der vorliegenden Erfindung einsetzbaren Systeme, sind z.B. in EP-A 20 358 979, 496 205, 469 389, 520 266, 540 985, 542 105, 543 228, 548 669, 562 282 und 583 728 offenbart. Nachteilig an diesen Lacksystemen ist, dass die von den Zweikomponenten-Systemen auf Basis rein organischer Lösungsmittel bekannte Lackqualität in einigen Anwendungsbereichen noch nicht erreicht wird. Dieses gilt 25 vor allem für Anwendungsbereiche, in denen besonders hohe Anforderungen an die optischen Eigenschaften und die Beständigkeit gefordert werden.  
30

Es ist bekannt, qualitativ hochwertige Lackoberflächen mit Lackdispersionen zu erzielen, die möglichst kleine Teilchengrößen aufweisen. In wässrigen Zweikomponenten-Polyurethan-Lacken werden daher in der Regel Polyoldispersionen mit hinreichend kleiner Teilchengröße von unter 500 nm, bevorzugt 10 - 200 nm, eingesetzt.

5 Die Dispergierung der an sich hydrophoben Isocyanatkomponente erfolgt erst kurz vor der Applikation der Lacke, da die Polyisocyanatkomponente mit Wasser reagiert und daher nur eine begrenzte Lagerstabilität in Gegenwart von Wasser aufweist.

10 Es wurden auch Polyisocyanate entwickelt, die entweder durch chemische Modifizierung hydrophilisiert sind oder externe Emulgatoren enthalten. Diese lassen sich zwar deutlich einfacher mit statischen Mischvorrichtungen auf eine mittlere Teilchengröße von unter 1 000 nm dispergieren, die ausgehärteten Lackfilme jedoch zeigen für viele Anwendungsbereiche nur eine unzureichende Beständigkeit.

15 Lackfilme mit guter Beständigkeit werden dagegen nur durch Einsatz hydrophober Polyisocyanatkomponenten erhalten.

20 Vor dem Hintergrund, dass die Dispergierbarkeit der Isocyanatkomponente durch die Stabilisierungsreaktion, die auf der Oberfläche bereits vorhandener Teilchen stattfindet, begrenzt wird, muss eine möglichst feinteilige Dispergierung möglichst rasch erfolgen. Die Dispergierung muss daher innerhalb von so kurzer Zeit erfolgen, dass noch keine merkliche Oberflächenstabilisierung stattgefunden hat. Insbesondere sollte während der Dispergierung auch eine Erwärmung vermieden werden, weil dadurch die Reaktion der Polyisocyanatkomponente mit Wasser beschleunigt wird.

25 Aus EP-B 0 685 544 ist ein Verfahren zur Herstellung wässriger Zweikomponenten-Polyurethan-Lackemulsionen auf Basis isocyanatreaktive Wasserstoffatome aufweisender Bindemittelharze und Polyisocyanate durch Vermischen der Komponenten mit Wasser bekannt. Im kontinuierlichen Betrieb wird eine Polyol-Wasser-Dispersion einerseits und ein Polyisocyanat andererseits einem Strahldispersator zur Dispergierung zugeführt. Zur feinteiligen Emulgierung des Polyisocyanats mit einer

Partikelgröße von ca. 0,5 µm in der wässrigen Polyolemulsion mit einer Partikelgröße von ca. 0,2 µm sind Homogenisierdrücke von etwa 5 MPa erforderlich. Die Stabilisierung der Isocyanatpartikel erfolgt durch die ionisch modifizierten Polyolpartikel. Ein Emulgator ist nicht notwendig.

5

Des weiteren ist aus DE-A 19 933 441 ein Verfahren zur Herstellung wässriger Zweikomponenten-Polyurethan-Lackemulsionen auf Basis isocyanatreaktive Gruppen aufweisender wässriger Bindemitteldispersionen und Polyisocyanate durch Vermischen der beiden Komponenten unter einem Druck von 1 bis 30 MPa in einem verstellbaren Strahldispersgator mit zu- oder abschaltbaren Düsenbohrungen oder Schlitzen gemäß DE-A 199 33 440 bekannt. Dabei wird zunächst bei einem verhältnismäßig geringen Druck von z.B. 0,1 MPa eine Voremulsion hergestellt. Anschließend erfolgt die Homogenisierung bei einem Druck von 1 und 30 MPa in einem regelbaren Strahldispersgator. Durch Verstellen des geregelten Steuerkolbens mit Hilfe eines Pneumatikzylinders wird entweder eine bestimmte Anzahl von Bohrungen oder eine bestimmte Länge des Schlitzes freigegeben. Hierdurch wird, bei kontinuierlich variierbarem Mengendurchsatz des Dispersiergutes, eine gleichbleibend gute Dispersierqualität erzeugt. DE-A 19 933 441 liefert jedoch keine Angaben über den Mengendurchsatz des Dispersiergutes, bei dem eine gleichbleibend feinteilige Dispersion erzielt wird. In DE-A 199 33 441 ist außerdem beispielhaft eine Ausführungsform für die Autoerstlackierung offengelegt.

In modernen Lackieranlagen, beispielsweise in der Automobilherstlackierung, erfolgt die Applikation des Klarlacks zunehmend elektrostatisch mittels Roboter. Bei der Applikation des Lacks wird die Zerstäuberglocke von einem Roboterarm entlang der Automobilkarosse geführt. Um lange Leitungswege und ein damit verbundenes hohes Spül- und Abfallvolumen zu minimieren, ist es vorteilhaft, wenn die Emulgierung des Polyisocyanats in der wässrigen Polyolkomponente kontinuierlich unmittelbar vor Einleitung in die Zerstäuberglocke auf dem Roboterarm erfolgt. Um dies zu realisieren, müssen sowohl die Dispersierdüse als auch die zur Förderung und dem Druckaufbau benötigten Pumpen ausreichend klein und leicht sein, damit sie in

den Roboter integriert werden können. In der Automobilierstlackierung werden deshalb bevorzugt Zahnradpumpen für die Klarlackapplikation eingesetzt.

Bei dem in der Automobilierstlackierung üblichen Bereich für die Klarlackviskosität und den üblichen Abnahmemengen können derzeit übliche Zahnradpumpen bis zu einem Förderdruck von maximal 2 MPa sinnvoll eingesetzt werden. Bedingt durch die Geometrie der Autokarosse schwankt die Abnahmemenge einer Zerstäuberglocke innerhalb von sehr kurzen Zeitabständen, so dass die Abnahmemenge des Dispergiergutes entsprechend schnell regelbar sein muss. Typische Abnahmemengen einer Zerstäuberglocke bei der Automobilierstlackierung liegen im Bereich von 50 bis 10 400 g/min.

Ein Nachteil der bekannten Dispergiervorrichtungen und Dispergierverfahren ist der verhältnismäßig hohe Druck, der zur Herstellung feinteiliger Emulsionen benötigt wird. Gemäß DE-A 199 33 440 erzeugen die beiden Pumpen zur Förderung der Bindemittelkomponente und des Härters den notwendigen Differenzdruck sowohl für die vorgeschaltete Mischdüse als auch für die verstellbare Homogenisierdüse. Für die verstellbare Dispergiervorrichtung ist ein Differenzdruck von 5 MPa angegeben. Zahnradpumpen sind daher für einen solchen Dispergierdruck nicht geeignet. Andere Pumpen, wie beispielsweise Membrankolbenpumpen, erfordern aufgrund ihrer Baugröße und ihres Gewichtes eine externe Anordnung mit den zuvor beschriebenen Nachteilen.

Ein weiterer Nachteil der bekannten Verfahren besteht darin, dass bei geringen Durchsätzen der Zerstäuberglocke in der Größenordnung von 400 bis 500 g/min die Dispergierqualität deutlich abnimmt, so dass die hohen Anforderungen an die optischen Eigenschaften, wie sie bei der Automobilackierung erforderlich sind, nicht erfüllt werden.

Ungünstig an der in DE-A 199 33 441 beschriebenen Dispergiervorrichtung ist außerdem, dass diese vorzugsweise aus einer Keramikhülse mit Homogenisier-

bohrungen und einem in der Kammer verschiebbar angeordnetem Keramikkolben besteht. Die Keramikbauteile müssen sehr passgenau eingeschliffen sein, um einen Leckstrom zwischen Kolben und Hülse zu vermeiden. Vorteilhaft wäre eine Dispergiervorrichtung, die ohne bewegbare und passgenau geschliffene Bauteile auskommt.

Aufgrund der zuvor beschriebenen Nachteile der bekannten Dispergierverfahren und -vorrichtungen kann eine Applikation von wässrigen Zweikomponenten-Polyurethan-Lackemulsionen mit Hilfe eines Roboters nicht oder nur mit großen Nachteilen realisiert werden.

Aufgabe der vorliegenden Erfindung ist es daher, ein Verfahren zur Herstellung einer wässrigen Zweikomponenten-Polyurethan-Lackemulsion aus einer isocyanatreaktive Wasserstoffatome aufweisenden, wässrigen Bindemitteldispersion und einem Polyisocyanat durch Emulgieren des Polyisocyanats und der Bindemitteldispersion bereit zu stellen, das die zuvor genannten Nachteile nicht aufweist. Das Verfahren soll bei verhältnismäßig geringen Dispergierdrücken und verhältnismäßig geringem Mengendurchsatz des Dispergiergutes eine feinteilige Emulsion erzeugen.

Eine weitere Aufgabe der Erfindung besteht darin, eine Vorrichtung zur Herstellung einer wässrigen Zweikomponenten-Polyurethan-Lackemulsion aus einer isocyanatreaktive Wasserstoffatome aufweisenden, wässrigen Bindemitteldispersion und einem Polyisocyanat durch Emulgieren des Polyisocyanats und der Bindemitteldispersion zur Verfügung zu stellen, die bei verhältnismäßig niedrigen Dispergierdrücken und einem verhältnismäßig geringen Mengendurchsatz des Dispergiergutes eine gleichbleibend gute Emulsionsqualität erzeugt.

Gegenstand der Erfindung ist demnach ein Verfahren zur Herstellung einer wässrigen Zweikomponenten-Polyurethan-Lackemulsion aus einer isocyanatreaktive Wasserstoffatome aufweisenden, wässrigen Bindemitteldispersion und einem Polyisocyanat

durch Vermischen des Polyisocyanats und der Bindemitteldispersion, gekennzeichnet durch die folgenden Schritte:

- a) Herstellung einer Voremulsion aus der Bindemitteldispersion und dem Polyisocyanat in einer Mischdüse, wobei die Bindemitteldispersion und das Polyisocyanat getrennt voneinander jeweils mit Hilfe von mindestens einer Pumpe der Mischdüse unter einem Druck von maximal 2 MPa zugeführt werden
- b) Homogenisierung der Voremulsion in einer Homogenisierdüse bei einem Druck von maximal 2 MPa, wobei die Voremulsion der Homogenisierdüse mit Hilfe mindestens einer der Mischdüse nachgeschalteten Pumpe zugeführt wird und ein Teil der aus der Homogenisierdüse austretenden Lackemulsion zusammen mit der Voremulsion aus a) mit Hilfe der Pumpe der Homogenisierdüse erneut zugeführt wird.

15

Das erfindungsgemäße Verfahren hat den Vorteil, dass selbst bei verhältnismäßig geringem Durchsatz des Dispergiergutes von 50 g/min bis 2000 g/min und verhältnismäßig geringen Drücken von maximal 2 MPa feinteilige Lackemulsionen mit einer Anzahlverteilung  $d_{90}$  von maximal 2,5 µm erhalten werden.

20

Gemäß Schritt a) des erfindungsgemäßen Verfahrens werden die isocyanatreaktive Wasserstoffatome aufweisende, wässrige Bindemitteldispersion und das Polyisocyanat getrennt bevorzugt mit Hilfe von jeweils einer Pumpe der Mischdüse zur Herstellung der Voremulsion zugeführt. Erfindungsgemäß beträgt der Druck dieser Pumpen jeweils maximal 2 MPa, vorzugsweise von 0,001 bis 2 MPa. Der niedrige Druck erlaubt es, Pumpentypen zu wählen, die eine verhältnismäßig kleine Baugröße aufweisen. In einer bevorzugten Ausführungsform des erfindungsgemäßen Verfahrens handelt es sich bei den Pumpen um Zahnradpumpen. Diese sind verhältnismäßig klein und leicht, so dass sie in einem Roboterarm einer Lackieranlage untergebracht werden können.

Als Mischdüse zur Herstellung der Voremulsion eignet sich beispielsweise eine Glattstrahldüse. Ferner kann eine Mischdüse verwendet werden, die analog der Voremulgierung in dem aus DE 195 10 651 bekannten Strahldispersator funktioniert.

- 5        Gemäß Schritt b) des erfindungsgemäßen Verfahrens erfolgt die Homogenisierung der Voremulsion in einer Homogenisierdüse ebenfalls bei einem Druck von maximal 2 MPa, vorzugsweise von 0,001 bis 2 MPa, wobei die Voremulsion der Homogenisierdüse mit einer weiteren Pumpe, welche der Mischdüse nachgeschaltet ist, zugeführt wird. Aufgrund des geringen Druckes ist es auch hier möglich, Pumpentypen zu wählen, die eine verhältnismäßig kleine Baugröße aufweisen. In einer bevorzugten Ausführungsform des erfindungsgemäßen Verfahrens handelt es sich bei der Pumpe daher ebenfalls um eine Zahnradpumpe. Da diese verhältnismäßig klein und leicht ist, kann sie in einem Roboterarm einer Lackieranlage untergebracht werden. Somit kann in einer bevorzugten Ausführungsform des Verfahrens die zur Herstellung der
- 10      Lackemulsion benötigte Apparatur wenigstens bestehend aus einer Mischdüse, einer Homogenisierdüse und drei Pumpen in einem Roboterarm angeordnet werden. Dies hat den Vorteil, dass kürzere Zuleitungen benötigt werden und der Spülauflauf für die Vorrichtung geringer ist als bei den aus dem Stand der Technik bekannten Verfahren.
- 15      20      Erfindungsgemäß ist der Förderstrom der der Mischdüse nachgeschalteten Pumpe in Schritt b) größer als die Summe der Förderströme der Pumpen, mit denen die Bindemitteldispersion und das Polyisocyanat der Mischdüse zugeführt werden. Ist die dosierte Menge an Lackemulsion niedriger als der Volumenstrom der der
- 25      Mischdüse nachgeschalteten Pumpe, wird der überschüssige Teil der Lackemulsion rückgeführt. Je geringer der Volumenstrom der Voremulsion, d.h. je geringer der Förderstrom der Pumpen, welche die Bindemitteldispersion und das Polyisocyanat der Mischdüse zuführen, desto häufiger wird die Lackemulsion rückgeführt und erneut in der Homogenisierdüse homogenisiert. Da bei geringen Volumenströmen der Voremulsion und geringen Drücken verhältnismäßig grobe Lackemulsionen entstehen, können auf diese Weise durch mehrfache Homogenisierung feinteilige

Lackemulsionen gewonnen werden. Durch die mehrfache Homogenisierung der Voremulsion ändert sich die Häufigkeitsverteilung der Partikelgröße. Die Häufigkeitsverteilung wird enger, da der Anteil am grobteiligen Rand des Partikelspektrums zu geringeren Teilchengrößen verschoben wird.

5

Als Homogenisierdüse wird bevorzugt ein Strahldispersgator verwendet. Als Strahldispersgator kann beispielsweise der aus DE 195 10 651 bekannte Strahldispersgator eingesetzt werden. Alternativ können auch Spaltdüsen, Ringschlitzdüsen oder Lochdüsen verwendet werden.

10

Vorzugsweise beträgt der Volumenstrom der Voremulsion von 50 bis 2000 g/min. Bei diesen Volumenströmen werden feinteilige Lackemulsionen erzielt. Der Volumenstrom der Voremulsion kann im Wesentlichen konstant oder diskontinuierlich oder kontinuierlich veränderbar sein. Der Bereich, innerhalb dessen der Volumenstrom bei gleichbleibend feinteiliger Emulsionsbildung kontinuierlich veränderbar ist, ist u.a. von der Düsengeometrie abhängig.

15

Ein weiterer Gegenstand der Erfindung ist eine Vorrichtung zur Herstellung einer wässrigen Zweikomponenten-Polyurethan-Lackemulsion aus einer isocyanatreaktive Wasserstoffatome aufweisenden, wässrigen Bindemitteldispersion und einem Polyisocyanat, wenigstens bestehend aus einer Mischdüse zur Herstellung einer Voremulsion, einer Pumpe für die Zuführung des Polyisocyanats in die Mischdüse, einer Pumpe für die Zuführung der Bindemitteldispersion in die Mischdüse, einer der Mischdüse nachgeschalteten Pumpe für die Zuführung der Voremulsion in eine Homogenisierdüse zur Herstellung der Lackemulsion und für die Rückführung eines Teils der aus der Homogenisierdüse austretenden Lackemulsion zusammen mit der Voremulsion in die Homogenisierdüse, wobei der Druck der Pumpen maximal 2 MPa beträgt.

20

Ein weiterer Vorteil des erfindungsgemäßen Verfahrens bzw. der erfindungsgemäßen Vorrichtung liegt darin, dass die dosierte Menge Lackemulsion variiert werden kann,

ohne dass bewegbare oder verschiebbare Bauteile, z.B. ein in einer Hülse verschiebbarer Kolben als Strahldispersator, eingesetzt werden müssen. Dies reduziert den Wartungsaufwand für die erfindungsgemäße Vorrichtung gegenüber den aus dem Stand der Technik bekannten Vorrichtungen.

5

Es ist auch möglich, das erfindungsgemäße Verfahren wenigstens bestehend aus der Herstellung der Voremulsion (Schritt a) und der Homogenisierung der Voremulsion (Schritt b) nicht kontinuierlich, sondern batchweise in zwei getrennten Schritten durchzuführen.

10

In einer bevorzugten Ausführungsform der erfindungsgemäßen Vorrichtung ist die Homogenisierdüse ein Strahldispersator.

15

In einer weiteren bevorzugten Ausführungsform ist mindestens eine der Pumpen eine Zahnradpumpe.

20

Erfindungsgemäß können alle auch bisher schon für Zweikomponenten-Polyurethan-Lacke eingesetzten Bindemittel und Vernetzerkomponenten, wie sie beispielsweise aus EP-A 358 979, EP 496 205, EP 469 389, EP 520 266, EP 540 985, EP 542 105, EP 543 228, EP 548 669, EP 562 282 und EP 583 728 bekannt sind, eingesetzt werden.

25

Als isocyanatreaktive Wasserstoffatome aufweisende, wässrige Bindemitteldispersion eignen sich z.B. isocyanatreaktive Gruppen aufweisende Polyacrylate, Polyester, Urethan-modifizierte Polyester, Polyether, Polycarbonate oder Polyurethane, insbesondere solche mit einem Molekulargewichtsbereich von 1 000 bis 10 000 g/mol. Als isocyanatreaktive Gruppen werden bevorzugt Hydroxylgruppen eingesetzt. Die Bindemittelharze werden als wässrige Dispersionen eingesetzt.

30

Als Polyisocyanatkomponente sind beliebige organische Polyisocyanate mit aliphatisch, cycloaliphatisch, araliphatisch und/oder aromatisch gebundenen, freien Iso-

cyanatgruppen geeignet. Die Polyisocyanatkomponente sollte im Allgemeinen eine Viskosität von 20 bis 1 000 mPa·s, vorzugsweise von unterhalb 500 mPa·s, aufweisen. Jedoch können auch höherviskose Polyisocyanate eingesetzt werden, wenn die Viskosität der Polyisocyanatkomponente durch einen entsprechenden Lösungsmittelgehalt herabgesetzt ist.

Besonders bevorzugt werden als Polyisocyanate solche mit ausschließlich aliphatisch und/oder cycloaliphatisch gebundenen Isocyanatgruppen mit einer zwischen 2,2 und 5,0 liegenden mittleren NCO-Funktionalität und einer Viskosität von 50 bis 500 mPa·s bei 23°C eingesetzt. Bei entsprechend niedriger Viskosität gelingt erfindungsgemäß eine Dispergierung mit hinreichend kleiner Teilchengröße völlig ohne Lösungsmittelzusatz.

Ferner können die in der Lackchemie bekannten üblichen Zusatz- und Modifizierungsmittel eingesetzt werden.

Die nach dem erfindungsgemäßen Verfahren erhaltene Lackemulsion wird nach dem Austritt aus der Homogenisierdüse möglichst unmittelbar einer geeigneten Dosiervorrichtung, beispielsweise einer Zerstäuberdüse, zugeführt.

Die nach dem erfindungsgemäßen Verfahren erhaltene Emulsion eignet sich zur Herstellung von hochwertigen Überzügen auf verschiedensten Substraten und Materialien wie Holz, Metallen, Kunststoffen usw. Vorzugsweise werden die Beschichtungssysteme zur Lackierung von Karosserien oder Karosserieteilen in der Autoerstlackierung eingesetzt.

Die Erfindung wird nachfolgend anhand der Zeichnungen näher erläutert. Es zeigen:

Fig. 1 ein Fliessschema des erfindungsgemäßen Verfahrens

Fig. 2 ein Schema einer bevorzugten Ausführungsform der Mischdüse zur Herstellung der Voremulsion nach dem erfindungsgemäßen Verfahren

5 Fig. 3 ein Schema einer bevorzugten Ausführungsform des Strahldispersators zur Herstellung der Lackemulsion nach dem erfindungsgemäßen Verfahren

Die isocyanatreaktive Wasserstoffatome aufweisende, wässrige Bindemittel-dispersion 1 wird mit Hilfe einer Dosierpumpe 4 der Mischdüse 5 zugeführt. Das Polyisocyanat 2 wird über die Dosierpumpe 3 in die Mischdüse 5 gedrückt. Als Dosierpumpen 3, 4 werden bevorzugt Zahnraddosierpumpen eingesetzt. In der Mischdüse 5 wird die Voremulsion gebildet. Zur Homogenisierung der Voremulsion wird diese von der Pumpe 6 angesaugt und über die Homogenisierdüse 7 homogenisiert. Bei der Pumpe 6 handelt es sich bevorzugt um eine Zahnradpumpe. Der Förderstrom der Pumpe 6 ist größer als die Summe der Förderströme der Pumpen 3 und 4. Da die dosierte Lackemulsionsmenge niedriger ist als der Förderstrom der Pumpe 6, sorgt die Bypassleitung 8 für einen Ausgleich, indem die nicht dosierte Menge Lackemulsion in die Homogenisierdüse 7 rückgeführt wird. Je geringer der Förderstrom der Pumpen 3 und 4, d.h. je geringer der Volumenstrom der Voremulsion, um so häufiger wird die Emulsion im statistischen Mittel im Kreislauf gepumpt und dabei mehrfach homogenisiert. Da bei geringeren Förderströmen gröbere Voremulsionen entstehen, wird so eine intensive Nachhomogenisierung erreicht.

25 In Figur 2 ist eine Ausführungsform der Mischdüse 5 dargestellt, wie sie zur Herstellung der Voremulsion nach Schritt a) des erfindungsgemäßen Verfahrens verwendet wird. Das Polyisocyanat 2 wird in der Mischdüse 5 über die Düsenbohrung 11 in die isocyanatreaktive Wasserstoffatome aufweisende Bindemittel-dispersion 1, z.B. ein Polyol, in eine Vormischkammer 12 gedrückt. Das Polyisocyanat 2 und die Bindemitteldispersion 1 werden gemeinsam durch die Düsenbohrung 13 gedrückt, wodurch eine Voremulsion 9 gebildet wird. Umgekehrt kann

auch die isocyanatreaktive Wasserstoffatome aufweisende Bindemitteldispersion in der Mischdüse in das Polyisocyanat gedrückt werden.

Gemäß Figur 3 tritt die Voremulsion 9 in den Strahldispersator 7 ein, der aus einem Rohr 14 und einem Einsatz 15 mit seitlichen Düsenbohrungen 16 besteht. Die Voremulsion wird durch die Düsenbohrungen 16 gedrückt. Am gegenüberliegenden Ende tritt die Lackemulsion aus dem Strahldispersator 7 aus. Ein solcher Strahldispersator ist aus DE 195 10 651 bekannt. Dem Prinzip nach ähnliche Strahldispersatoren können ebenso eingesetzt werden.

Beispiele

Für die Ausführungsbeispiele sowie die Vergleichsbeispiele wird als isocyanat-  
reaktive Wasserstoffatome aufweisende, wässrige Bindemitteldispersion folgende  
5 Rezeptur gewählt:

- 29,7 Gew.% einer OH-funktionellen Polyacrylatdispersion mit einem nicht-flüchtigen Anteil (DIN EN ISO 3251) von ca. 46 Gew.-%, einer Viskosität (23°C, DIN EN ISO 3219) von maximal 1500 mPa·s und einem OH-Gehalt bezogen auf Festharz von 4,5 Gew.-%
- 29,7 Gew.% einer OH-funktionellen Polyurethandispersion mit einem nicht-flüchtigen Anteil (DIN EN ISO 3251) von ca. 45 Gew.-%, einer Viskosität (23°C, DIN EN ISO 3219) von maximal 1200 mPa·s und einem OH-Gehalt bezogen auf Festharz von 3,8 Gew.-%
- 10 15 0,3 Gew.% Byk® 345 (Byk Chemie GmbH, Deutschland)
- 0,3 Gew.% einer 25 Gew.-%igen wässrigen Lösung von Byk® 333 (Byk Chemie GmbH)
- 9,4 Gew.-% destilliertes Wasser.

20 Als Polyisocyanat wird folgende Rezeptur gewählt:

- 18,7 Gew.% eines isocyanuratgruppenhaltigen Polyisocyanates auf Basis von 1,6-Diisocyanatohexan (HDI) mit einem NCO-Gehalt von 23,2 %, einer mittleren NCO-Funktionalität von 3,2 (nach Gelpermeationschromatographie), einem Gehalt an monomerem HDI von kleiner 0,25 % und einer Viskosität von 1200 mPa·s (23°C)
- 1,8 Gew.% Tinuvin® 1130 (Ciba Spezialitätenchemie GmbH, Deutschland), 50 %ig in Rhodiasolv® RP DE (Brenntag GmbH, Deutschland)
- 0,9 Gew.% einer 50 gew.-%igen Lösung von Tinuvin® 292 (Ciba Spezialitätenchemie GmbH) in Rhodiasolv RP DE
- 30 35 9,2 Gew.% Colöser Rhodiasolv RP DE.

**Beispiel 1 (Ausführungsbeispiel):**

Die Zahnreddosierpumpen 3 und 4 (siehe Fig. 1) werden so geregelt, dass sich ein  
5 Gewichtsverhältnis von Polyolkomponente 1 zu Polyisocyanatkomponente 2 von 2,28  
zu 1 einstellt. Die Volumenströme der Pumpen 3 und 4 wurden im Bereich von 200  
bis 800 g/min variiert, während die Zahnradpumpe 6 auf einen Volumenstrom  
eingestellt war, der größer war als die Summe der Volumenströme der Pumpen 3 und  
4. Die Mischdüse 5 wies eine Düsenbohrung 11 mit 0,4 mm und eine Düsenbohrung  
10 13 mit 0,6 mm auf. Der Strahldispersator 7 war mit zwei Düsenbohrungen 16 mit je  
0,6 mm ausgestattet.

Mit den so hergestellten wässrigen Zweikomponenten-Polyurethandispersionen  
wurden folgende Untersuchungen zur Beurteilung der Dispergier- und Lackqualität  
15 durchgeführt:

Test A: Es wurde ein Film der Lackemulsion mit einer Nassfilmschichtdicke von  
90 µm auf eine Glasplatte aufgezogen. Beurteilt wurde die Transparenz, Schnee und  
Stippen des Nassfilms bei Durchsicht mit Noten 0 bis 5 (0 = sehr gute Dispergier-  
20 qualität, d.h. Film ist völlig transparent, keine Stippen, kein Schnee; 5 = sehr  
schlechte Dispergierqualität, der Film ist milchig und/oder hat sehr viele  
Stippen/Schnee)

Test B: Die auf die Glasplatte gerakelte wässrige Zweikomponenten-Polyurethan-  
25 dispersionen wurde 30 min bei 130°C ausgehärtet. Beurteilt wurde die Filmoptik mit  
Noten 0 bis 5 (0 = sehr gute Filmoptik, d.h. Film ist völlig transparent, keine Stippen,  
kein Schnee; 5 = sehr schlechte Filmoptik, der Film hat sehr viele Stippen/Schnee)

Test C: Bestimmung der Teilchengrößeverteilung mittels Ultrazentrifuge, wie  
30 beschrieben in H.G. Müller, Colloid Polym. Sci. 267 (1989), S. 1113-1116. Es  
werden die Werte der Anzahlverteilung  $d_{10}$ ,  $d_{50}$  und  $d_{90}$  herangezogen.

**Beispiel 2 (Vergleichsbeispiel):**

Hierfür wurde eine Versuchsanordnung gewählt, die sich von der erfindungsgemäßen  
5 Vorrichtung bzw. dem erfindungsgemäßen Verfahren gemäß den Ausführungsbeispielen folgendermaßen unterschied: Die Zahnraddosierpumpen 3 und 4 sowie die Mischdüse 5 wurden in der gleichen Anordnung wie in den erfindungsgemäßen Beispielen eingesetzt. Die Voremulsion wurde jedoch ohne weitere Homogenisierung in einem Strahldispersator den unter Beispiel 1 beschriebenen Tests A, B und C unterworfen.

10

**Beispiel 3 (Vergleichsbeispiel):**

Hierfür wurde eine Versuchsanordnung gewählt, die sich von der erfindungsgemäßen  
15 Vorrichtung bzw. dem erfindungsgemäßen Verfahren gemäß den Ausführungsbeispielen folgendermaßen unterschied: Die Zahnraddosierpumpen 3 und 4 sowie die Mischdüse 5 wurden in der gleichen Anordnung wie in den erfindungsgemäßen Beispielen eingesetzt. Die Voremulsion wurde jedoch mit Pumpe 6 (vgl. Fig. 1), zur Homogenisierung einem verstellbaren Strahldispersator mit einem Schlitz von 10 x  
20 0,1 mm, wie in DE 199 33 440 in Fig. 1 beschrieben, zugeführt. Es gab keine Bypassleitung 8 wie in Fig. 1 beschrieben. Die so hergestellte Lackemulsion wurde gemäß den unter Beispiel 1 beschriebenen Tests A, B und C untersucht.

20

25

In Tabelle 1 sind die Versuchsparameter und Ergebnisse der Ausführungsbeispiele und Vergleichsbeispiele zusammengefasst.

**Tabelle 1**

	Bsp. 1 Ver- such 1	Bsp. 1 Ver- such 2	Bsp. 1 Ver- such 3	Bsp. 2 Ver- such 4	Bsp. 3 Ver- such 5	Bsp. 3 Ver- such 6
Durchsatz [g/min]	200	400	800	400	200	800
Druck Pumpe 3 [bar]	1,4	5	18	5,4	1,8	13
Druck Pumpe 4 [bar]	<0,2	1,1	6,6	1,8	0,2	4
Druckabfall über Düse 7 bzw. Schlitzdüse [bar]	7	8	10	-	10	11
Test A	1	1	1	5	5	2
Test B	0	0	0	5	4	1
Test C $d_{10}$ [μm]	0,0545	0,0531	0,0774	0,0434	0,0541	0,0596
Test C $d_{50}$ [μm]	0,1063	0,0950	0,2479	0,0740	0,0968	0,1144
Test C $d_{90}$ [μm]	1,5409	1,6811	1,5468	8,7979	6,3565	2,2777

Patentansprüche

1. Verfahren zur Herstellung einer wässrigen Zweikomponenten-Polyurethan-Lackemulsion aus einer isocyanatreaktive Wasserstoffatome aufweisenden, 5 wässrigen Bindemitteldispersion (1) und einem Polyisocyanat (2) durch Vermischen des Polyisocyanats (2) und der Bindemitteldispersion (1), gekennzeichnet durch die folgenden Schritte:
  - a) Herstellung einer Voremulsion aus der Bindemitteldispersion (1) und dem Polyisocyanat (2) in einer Mischdüse (5), wobei die Bindemitteldispersion (1) und das Polyisocyanat (2) getrennt voneinander jeweils mit Hilfe von mindestens einer Pumpe (3,4) der Mischdüse (5) unter einem Druck von maximal 2 MPa zugeführt werden
  - b) Homogenisierung der Voremulsion in einer Homogenisierdüse (7) bei einem Druck von maximal 2 MPa, wobei die Voremulsion der Homogenisierdüse (7) mit Hilfe mindestens einer der Mischdüse (5) nachgeschalteten Pumpe (6) zugeführt wird und ein Teil der aus der Homogenisierdüse (7) austretenden Lackemulsion zusammen mit der Voremulsion aus a) mit Hilfe der Pumpe (6) der Homogenisierdüse (7) erneut zugeführt wird.
2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass der Volumenstrom der Voremulsion von 50 bis 2000 g/min beträgt.
3. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, dass die Homogenisierdüse (7) ein Strahldispersgator ist.
4. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, dass mindestens eine der Pumpen (3), (4) oder (6) eine Zahnradpumpe ist.

5. Vorrichtung zur Herstellung einer wässrigen Zweikomponenten-Polyurethan-Lackemulsion aus einer isocyanatreaktive Wasserstoffatome aufweisenden, wässrigen Bindemitteldispersion (1) und einem Polyisocyanat (2) gemäß dem Verfahren nach Anspruch 1, wenigstens bestehend aus einer Mischdüse (5) zur Herstellung einer Voremulsion, einer Pumpe (3) für die Zuführung des Polyisocyanats (2) in die Mischdüse (5), einer Pumpe (4) für die Zuführung der Bindemitteldispersion (1) in die Mischdüse (5), einer der Mischdüse (5) nachgeschalteten Pumpe (6) für die Zuführung der Voremulsion in eine Homogenisierdüse (7) zur Herstellung der Lackemulsion und für die Rückführung eines Teils der aus der Homogenisierdüse (7) austretenden Lackemulsion zusammen mit der Voremulsion in die Homogenisierdüse (7), wobei der Druck der Pumpen (3), (4) und (6) maximal 2 MPa beträgt.
10. 6. Vorrichtung nach Anspruch 5, dadurch gekennzeichnet, dass die Homogenisierdüse (7) ein Strahldispersator ist.
15. 7. Vorrichtung nach einem der Ansprüche 5 oder 6, dadurch gekennzeichnet, dass mindestens eine der Pumpen (3), (4) oder (6) eine Zahnradpumpe ist.
20. 8. Substrate, beschichtet mit einer Lackschicht unter Verwendung einer wässrigen Zweikomponenten-Polyurethan-Lackemulsion, hergestellt nach einem Verfahren gemäß einem der Ansprüche 1 bis 4.

Verfahren zur Herstellung wässriger Zweikomponenten-Polyurethan-Lackemulsionen

Z u s a m m e n f a s s u n g

Die Erfindung beschreibt ein Verfahren zur Herstellung einer wässrigen Zweikomponenten-Polyurethan-Lackemulsion aus einer isocyanatreaktive Wasserstoffatome aufweisenden, wässrigen Bindemitteldispersion (1) und einem Polyisocyanat (2) durch Vermischen des Polyisocyanats (2) und der Bindemitteldispersion (1), bei dem in einem ersten Schritt eine Voremulsion aus der Bindemitteldispersion (1) und dem Polyisocyanat (2) in einer Mischedüse (5) hergestellt wird, wobei die Bindemitteldispersion (1) und das Polyisocyanat (2) getrennt voneinander jeweils mit Hilfe von mindestens einer Pumpe (3,4) der Mischedüse (5) unter einem Druck von max. 2 MPa zugeführt werden. In einem zweiten Schritt erfolgt eine Homogenisierung der Voremulsion in einer Homogenisierdüse (7) bei einem Druck von max. 2 MPa, wobei die Voremulsion der Homogenisierdüse (7) mit Hilfe mindestens einer der Mischedüse (5) nachgeschalteten Pumpe (6) zugeführt wird und ein Teil der aus der Homogenisierdüse (7) austretenden Lackemulsion zusammen mit der Voremulsion aus a) mit Hilfe der Pumpe (6) der Homogenisierdüse (7) erneut zugeführt wird.

(Fig. 1)

- 1/3 -

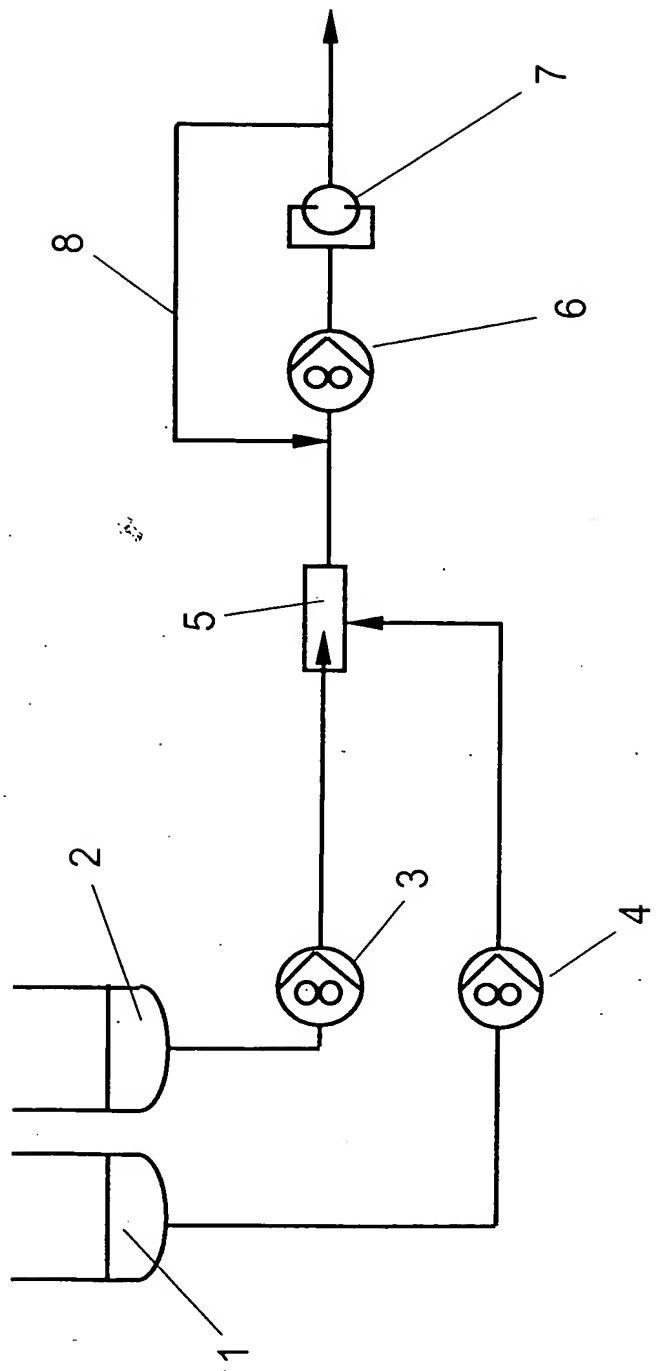


Fig. 1

LeA 36450

- 2/3 -

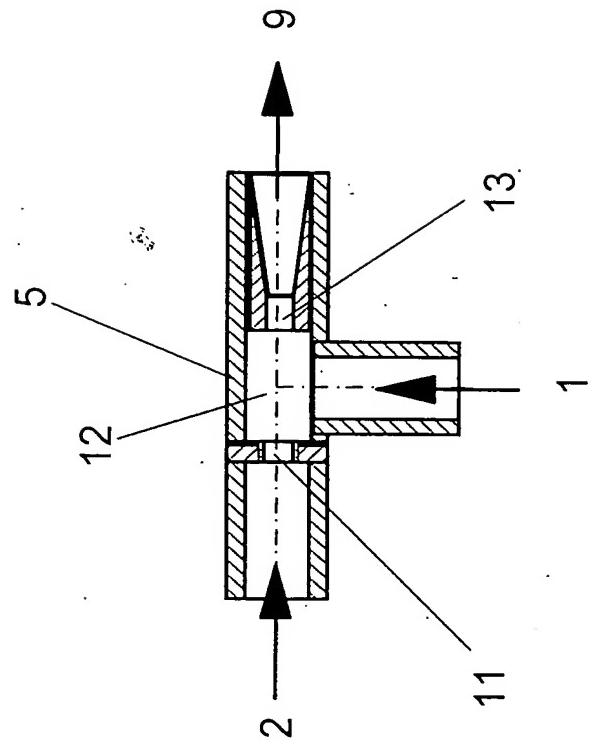


Fig. 2

LeA 36450

- 3/3 -

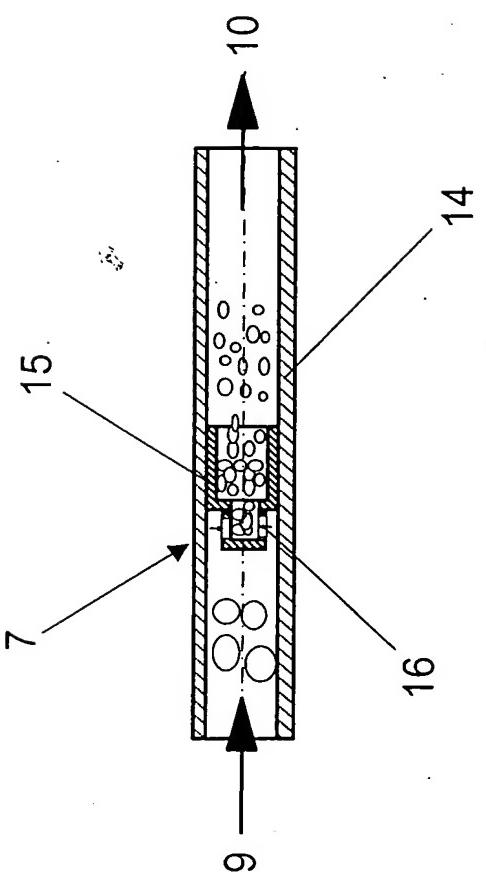


Fig. 3

LeA 36450